

壳聚糖/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/六偏磷酸钠纳米复合涂层提高芳纶无纺布耐火隔热性能

马妍 董翔 谢乐 戴国威 荣彩玉 刘松

Enhancement of fire insulation performance for aramid non-woven fabric via chitosan/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/sodium hexametaphosphate nano-composite coating

MA Yan, DONG Xiang, XIE Le, DAI Guowei, RONG Caiyu, LIU Song

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240802.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微胶囊化膨胀型阻燃剂与有机蒙脱土协效阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物性能

Synergistic properties of microencapsulated intumescent flame retardant–organically modified montmorillonite/ethylene–vinyl acetate copolymer composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2546–2553 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201105.002>

各向异性纤维素纳米纤维/芳纶纳米纤维复合泡沫的制备与性能

Preparation and properties of anisotropic cellulose nanofiber/aramidnanofiber composite foam

复合材料学报. 2024, 41(6): 3011–3020 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231101.003>

Al₂O₃基多孔隔热材料表面Al₂O₃/MoSi₂涂层的制备及其性能

Preparation and properties of Al₂O₃/MoSi₂ coating on Al₂O₃ base porous insulation materials

复合材料学报. 2020, 37(11): 2870–2876 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200702.001>

兼具阻燃和导热性能的环氧树脂复合材料：石墨烯纳米片杂化三聚氰胺磷酸盐的作用

Epoxy resin composites with flame retardancy and thermal conductivity: Effect of graphene nanoplatelets hybridized with melamine phosphate

复合材料学报. 2023, 40(3): 1395–1405 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220415.003>

碳化钛–二氧化锰/热塑性聚氨酯纳米复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardancy of titanium carbide–manganese dioxide/thermoplastic polyurethane nanocomposites

复合材料学报. 2022, 39(10): 4561–4571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211012.001>

苯基膦酸铈与十溴二苯醚阻燃玻璃纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料

Cerium phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide for flame retardancy of glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) composites

复合材料学报. 2019, 36(10): 2259–2265 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190522.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240802.001

壳聚糖/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/六偏磷酸钠纳米复合涂层提高芳纶无纺布耐火隔热性能



分享本文

马妍¹, 董翔^{*1}, 谢乐¹, 戴国威¹, 荣彩玉¹, 刘松²

(1. 安徽理工大学 安全科学与工程学院, 淮南 232000; 2. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 淮南 232000)

摘要: 随着火灾场景的复杂化和火灾危险性的增加, 市场迫切需要高性能耐火隔热纤维以更好保护消防救援人员。本工作利用层层自组装技术, 将食品级六偏磷酸钠及复合二维纳米材料 M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni) 的生物质壳聚糖交替涂覆于芳纶纤维无纺布 (ANF) 表面, 制备了新型 ANF 纳米复合材料。结果表明: 涂覆 15 层样品 (CMP/ANF-III) 在空气中升温至 800℃, 残炭率由 1.59wt% (纯 ANF) 提高至 20.55wt%, 热稳定性显著改善。CMP/ANF-III 的热释放速率峰值 (PHRR)、总热释放量 (THR) 较 ANF 分别降低 48.90%、58.57%, 阻燃性能显著提高。在垂直燃烧测试中, CMP/ANF-III 的损毁长度降低至 2.4 cm (纯 ANF 9.0 cm)。在耐火隔热测试中, 纯 ANF 12 s 被烧穿, 而 CMP/ANF-III 在 120 s 仍保持完整, 同时背面温度大幅降低至 335℃ (纯 ANF 超过 500℃)。残炭分析表明, CMP/ANF-III 燃烧后生成致密的炭层, 其能有效阻挡火焰的蔓延及与基体之间的热对流, 提高无纺布阻燃隔热性能。气相产物分析表明, CMP/ANF-III 较低温度下即可释放出 CO₂、H₂O、NH₃ 等不燃性气体, 起到气相阻燃作用。本工作研制的 ANF 纳米复合材料为新一代高效耐火防护服装的研发提供支持。

关键词: 纳米复合; 涂层; 芳纶; 阻燃; 隔热**中图分类号:** TQ342+.89; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)05-2626-12

Enhancement of fire insulation performance for aramid non-woven fabric via chitosan/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/sodium hexametaphosphate nano-composite coating

MA Yan¹, DONG Xiang^{*1}, XIE Le¹, DAI Guowei¹, RONG Caiyu¹, LIU Song²

(1. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China)

Abstract: With the complexity of fire scenarios and the increasing risk of fire, there was an urgent need for high-performance fire-resistant insulation fibers to be better developed in the market to protect firefighting and rescue personnel. In this work, we used layer-by-layer self-assembly technique to alternately coat food-grade sodium hexametaphosphate and biomass chitosan mixed with two-dimensional nanomaterials M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni) on the surface of aramid nonwoven fabric (ANF), and prepared novel ANF composite materials. The results show that after heating from room temperature to 800℃ in air, the char yield of the 15 bilayer (BL) coated sample

收稿日期: 2024-05-28; 修回日期: 2024-07-18; 录用日期: 2024-07-25; 网络首发时间: 2024-08-02 11:08:36

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240802.001>

基金项目: 安徽省科技厅青年基金 (2008085QE269); 安徽省 2023 年度新时代育人质量工程项目 (2023xscx078; 2023xcysj086); 安徽理工大学研究生创新基金 (2023cx2020)

Youth Project of the Provincial Natural Science Foundation of Anhui (2008085QE269); 2023 New Era Education Quality Project of Anhui Province (2023xscx078; 2023xcysj086); Graduate Innovation Foundation of Anhui University of Science and Technology (2023cx2020)

通信作者: 董翔, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为纳米复合阻燃材料 E-mail: xdong919@126.com引用格式: 马妍, 董翔, 谢乐, 等. 壳聚糖/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/六偏磷酸钠纳米复合涂层提高芳纶无纺布耐火隔热性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2626-2637.MA Yan, DONG Xiang, XIE Le, et al. Enhancement of fire insulation performance for aramid non-woven fabric via chitosan/M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni)/sodium hexametaphosphate nano-composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2626-2637(in Chinese).

(CMP/ANF-III) increases from 1.59wt% (pure ANF) to 20.55wt%, significantly enhancing its thermal stability. CMP/ANF-III exhibits lower peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR), which are 48.90% and 58.57% lower than ANF, demonstrating a significantly improvement in flame retardancy. In the vertical flame test, the damaged length of CMP/ANF-III reduces to 2.4 cm (while that of the pure ANF is 9.0 cm). In the fire resistance and insulation test, pure ANF burns through in 12 s, while CMP/ANF-III remains unharmed for 120 s, and the back-side temperature greatly drops to 335℃ (while the pure ANF is over 500℃). The analysis of residual char reveals that CMP/ANF-III generates a dense char layer after combustion, effectively blocking the spread of flame and thermal convection with the matrix, thereby improving the flame retardancy and thermal insulation properties of non-woven fabric. Gas phase product analysis shows that CMP/ANF-III can release non-combustible gases (Such as CO₂, H₂O, NH₃, etc.) at lower temperatures, performing a gas phase flame retardant function. The ANF nanocomposite material developed in this work supports the development of a new generation of highly efficient fire-resistant and thermal protective clothing.

Keywords: nanocomposite; coating; aramid fiber; flame retardancy; thermal insulation

芳纶 (AF) 是一种高性能纤维, 具有高强度、低密度、阻燃等优点, 在航空、国防等领域应用广泛^[1-5]。AF 也是目前性能最好的个体防护材料之一, 是制造消防战斗服的主要原料。然而, 随着火灾场景的复杂化和危险性的增加, 应用中对战斗服的耐火、隔热性能提出了更高的要求, 传统 AF 产品已经难以满足。尤其在高温火场中, 消防员的持续行动能力需要更好的隔热性能保障。因此, 如何进一步提高 AF 产品耐火隔热综合防护性能, 以适应当前市场的应用要求, 成为该领域的热点和挑战。

层层自组装 (LBL) 技术利用静电吸附、螯合反应等原理, 在纤维材料表面组合不同功能成分, 为复合功能的设计提供了丰富的可能性^[6]。其中, 静电吸附自组装原理通过将衬底交替浸入带有阴、阳离子聚电解质的溶液中, 利用相反电荷之间的作用力作为驱动力使聚电解质逐层沉积到衬底上, 在衬底表面反复涂覆两种功能成分。其操作较简单, 常用于阻燃功能涂层的构建。例如, Li 等^[7]利用在溶液中分别呈负、正电性的木质素磺酸盐 (LS) 和壳聚糖 (CS) 在棉织物表面进行交替地层层组装涂层, 制备了具有阻燃抑烟复合功能的棉纤维织物。顾海洋等^[8]以制革污泥蛋白质、植酸和壳聚糖为原料, 通过层层自组装的方式在棉织物表面构筑了生物质阻燃涂层。近年来, 越来越多的研究者利用纳米复合技术增强 LBL 涂层, 以进一步提高纤维复合材料的综合性能。例如, Zhou 等^[9]利用 LBL 技术, 在不使用高温和有机溶剂的情况下, 通过在 AF 表面交替自组装 SiO₂ 纳米颗粒和 MgAlFe 层状双氢氧化物 (LDH), 制备了功能化 AF (BL-AFs)。研究结果表明, 3 次 LBL 涂层赋

予芳纶纤维无纺布 (ANF) 良好的表面活性、耐热性、力学性能和抗紫外线性。Wang 等^[10]选用芳纶无纺布作为基材, 利用 LBL 技术将 Ti₃C₂T_x 和 Fe₃O₄ 纳米颗粒涂于表面, 制备了具有阻燃、电磁屏蔽性能的织物。在此基础上, 通过原位聚合法在织物表面涂覆表面活性剂聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 赋予其良好的耐水性。综上可知, 利用纳米材料的特殊性质及纳米尺度效应进一步增强 LBL 涂层的性能, 已经成为纤维功能化改性最为有效的技术手段之一。然而, 由于 LBL 纳米复合涂层技术仍处于发展阶段, 目前报道的纳米复合材料种类有限, 常见的有 SiO₂^[11]、MXene^[12]、TiO₂^[13]、碳纳米管^[14]、氧化石墨烯^[15]和 ZnO^[16]等, 这限制了涂层的功能多样性和优化空间。因此, 探索 and 开发新型高性能纳米材料, 对纳米复合涂层技术的发展具有重要的意义, 也是提升纤维材料目标性能的有效手段。

为了进一步提高 ANF 的阻燃和隔热性能, 本文制备一种新型纳米复合 LBL 涂层, 并利用该涂层制备具有高效耐火、隔热防护功能的 ANF 纳米复合材料。该涂层由生物质壳聚糖和常用于食品添加剂的六偏磷酸钠分别作为阳离子/阴离子交替自组装制备。其中, 使用一种新型层状二维纳米材料 M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni) 增强涂层性能, 其作为聚合物高效阻燃剂的性能优势由本课题组在之前的研究中证实^[17]。本工作研制的 ANF 纳米复合材料为新一代高效耐火防护服装的研发提供支持。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

芳纶无纺布 (ANF) 由江苏凯盾新材料有限公司

司提供，材料密度 100 g/m²。四水乙酸镍 (AR, ≥99.5%) 和四水乙酸钴 (AR, ≥99.5%) 购自国药控股股份有限公司。甲醇 (AR, ≥99.5%)、乙醇 (AR, ≥99.8%)、羧甲基壳聚糖 (BR, ≥80.0%) 和六偏磷酸钠 (AR, ≥99.7%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 M(OH)(OCH₃)(M= Co, Ni) 的制备

将四水乙酸镍和四水乙酸钴按照 Ni/Co 摩尔比 1 : 9 混合溶解于甲醇，充分搅拌后移入聚四氟乙烯反应釜中 180℃ 反应 48 h，干燥后得到淡紫色粉末即 M(OH)(OCH₃)(M=Co, Ni) 纳米材料。

1.3 ANF 纳米复合材料的制备

将 ANF 浸于 NaOH 溶液 (0.3 mol/L) 中 80℃ 水浴加热 30 min，之后在 60℃ 烘箱 (上海精宏, DHG-9146A) 中干燥 1 h 进行预处理。阳离子混合液制备：将 6.00 g M(OH)(OCH₃) 在 400 mL 去离子水中分散并超声 30 min，得到分散液 A。将 10.17 g (0.025 mol) 羧甲基壳聚糖溶于 600 mL 去离子水中，得到溶液 B。将分散液 A 和溶液 B 按照体积比 1 : 4 混合。之后，将混合液超声处理 15 min 并搅拌 15 min，交替进行 4 次后，得到涂层阳离子混合液。

阴离子溶液的制备：将 7.95 g (0.013 mol) 六偏磷酸钠溶于 500 mL 去离子水中，得到阴离子溶液。

将预处理后的 ANF 浸入阳离子混合液，1 min 后取置于 60℃ 烘箱中烘干。烘干后，将

ANF 浸入阴离子溶液重复上述步骤。阳离子、阴离子溶液交替涂覆一次为 1 BL，多次交替涂覆后，使用阳离子混合液作为最外层。实验分别制备 5 BL、10 BL 及 15 BL 的 ANF 纳米复合材料，分别记为 CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III。另外，制备一组阳离子溶液中不含 M(OH)(OCH₃) 的 15 BL 样品作为对照组，记为 CP/ANF。ANF 纳米复合材料的制备步骤见图 1。

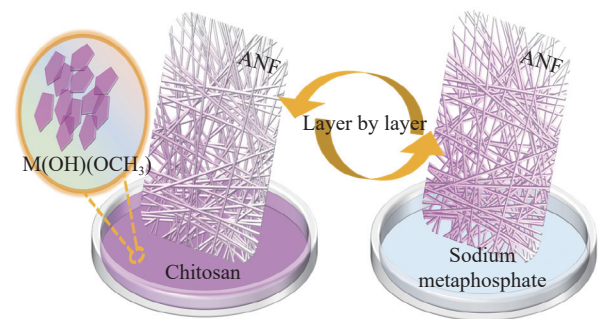


图 1 芳纶纤维无纺布 (ANF) 纳米复合材料的制备
Fig. 1 Preparation of aramid nonwoven fabric (ANF) nanocomposites

复合材料增厚及增重等参数见表 1 (300 mm×89 mm 尺寸样品测量 5 次后取平均)。由表 1 可以看出，涂层使 ANF 明显增重，这是由于涂层有效成分含有金属 Co、Ni。相比质量的增加，样品厚度增加幅度较小，增厚率仅为增重率的约 1/10。这是由于纯 ANF 的结构疏松，内部含有较多空间，这有利于复合材料有效成分的加工和结合。

表 1 复合材料样品的基本参数
Table 1 Basic data of composites

Composite	LBL layer count	Thickness/mm	Quality/g	Thickening rate/%	Mass gain rate/%
ANF	0	1.20	2.99	—	—
CMP/ANF-I	5	1.31	5.51	9.17	84.28
CMP/ANF-II	10	1.36	6.80	13.33	127.42
CMP/ANF-III	15	1.40	8.07	16.67	169.90
CP/ANF	15	1.37	7.76	14.17	159.53

Notes: The CMP/ANF composite material system consists of the following components: C—Cationic solution; M—Nanoscale material M(OH)(OCH₃); P—Anionic solution; ANF—Aramid nonwoven fabric substrate. One bilayer (1 BL) is defined as the sequential deposition of a cationic polyelectrolyte solution and an anionic polyelectrolyte solution. A 15 BL control sample (designated as CP/ANF) was fabricated using a cationic polyelectrolyte solution without M(OH)(OCH₃) incorporation.

1.4 分析测试

使用日本岛津公司的 XRD-6000 衍射仪在 30 kV 的加速电压下进行 X 射线衍射 (XRD) 测试，测试参数为 Cu 靶 Kα 线，波长 λ=0.51418 nm，步长为 0.02°，扫面范围为 6°~70°，对样品进行 XRD 物相分析。

使用 Quanta 400 FEG SEM (FEI, USA) 型扫描

电子显微镜进行扫描电子显微镜 (SEM) 测试，观察电压为 10~15 kV，观察样品及燃烧后残炭的微观形貌。

使用 X 射线能谱仪 (EDS, Oxford X-man Instrument Co., UK) 进行 X 射线能谱 (EDS) 测试，分析样品表面的元素分布。

使用 TGA/3+ Stare System (Mettler Toledo,

Switzerland) 热失重分析仪进行热重分析 (TGA) 测试, 研究样品在空气气氛中的热失重特性, 载气流速为 50 mL/min, 测试温度范围为 30~800℃, 升温速率为 20℃/min。

通过微型燃烧量热计 (MCC, FAA-PCFC) 对样品的阻燃性能进行了研究。

使用 CFZ-2 垂直燃烧测试仪 (中国江宁分析仪器有限公司) 进行垂直燃烧试验, 试样尺寸为 300 mm×89 mm, 火焰高度 4 cm, 点火时间 20 s。

使用 Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific, USA) 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试, 对样品的残炭表面所含元素进行分析。

使用 Shimadzu IRAffinity-1 型红外光谱仪进行傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试, 测试波数范围为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32, 分析样品燃烧后的残炭。

使用 TGA/3+ Stare System (Mettler Toledo, Switzerland) 和 Thermo Scientific FTIR 进行热重红外联用 (TG-IR) 测试, 分析 ANF 纳米复合材料的热裂解产物, FTIR 中的气室和传输管的温度均设置为 250℃, 测试样品大约 20 mg, 测试温度为 30~800℃, 气氛为氮气, 升温速率为 20℃/min, 流速为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 ANF 纳米复合材料的物相分析

图 2 是 ANF、M(OH)(OCH₃)、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 的 XRD 图谱。结果显示, 经过 5、10 及 15 BL 的涂覆后, ANF 表面的 XRD 特征峰分布基本一致, 其中在 12.04°、23.58°等位置出现的主要特征峰均来自纳米片 M(OH)(OCH₃) 物相^[17]。需要说明的是, 有机物壳聚糖遮盖纳米材料表面, 导致整体 XRD 衍射信号降低。同时, 壳聚糖半透明的结构可能影响了部分晶面衍射的结果, 导致纳米片部分较弱特征峰难以辨认。

2.2 ANF 纳米复合材料的微观形貌与表面元素

图 3(a)~图 3(d) 分别为纯 ANF、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 的表面微观形貌照片。图 3(e)~图 3(h) 分别对应样品的截面微观形貌, 图 3(i)~图 3(l) 分别对应样品截面低倍数的形貌照片。可以看出, 纯 ANF 纤维表面光滑, 随着涂层数增加, ANF 表面无纺布形貌逐渐被遮盖, 这显

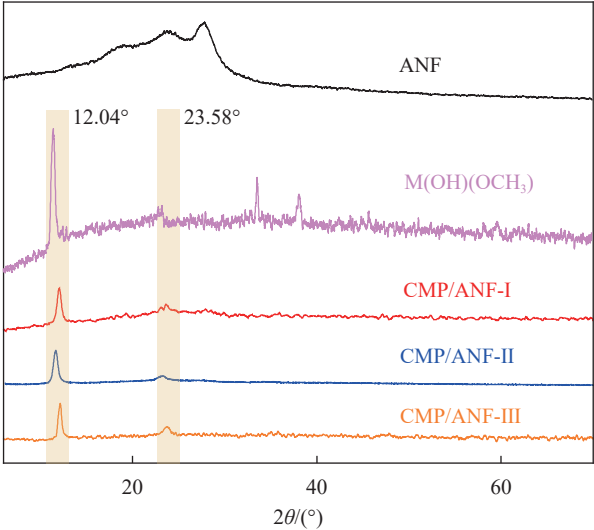


图 2 ANF、M(OH)(OCH₃)、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II、CMP/ANF-III 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ANF, M(OH)(OCH₃), CMP/ANF-I, CMP/ANF-II and CMP/ANF-III

示了涂层良好的附着效果。同时, 随着涂层数的增加, 样品表面涂层厚度增加。此外, ANF 内部的纤维表面的粗糙程度提高, 这是由于涂层过程中溶液渗入了 ANF 内部, 并附着在内部纤维表面。

图 4(a)、图 4(b) 分别是 CMP/ANF-III 表面、截面的 EDS 结果。由图 4(a) 结果看出, CMP/ANF-III 表面探测到 C、Na、Co、P、Ni 等元素, 对应的原子分数分别为 72.07at%、13.78at%、6.77at%、6.77at% 及 0.61at%。根据图 4(b) 显示的结果, CMP/ANF-III 截面探测到 C、Na、Co、P、Ni 的原子分数分别为 97.74at%、0.52at%、0.21at%、1.49at%、0.04at%。其中, Co、Ni 元素来自纳米材料 M(OH)(OCH₃)(M= Co, Ni), 其比例符合该材料结构中 Co 和 Ni 比例。通过对比发现, CMP/ANF-III 截面上非碳元素的含量明显降低。造成这一现象的原因是, 涂层主要在 ANF 表面附着, 且随着涂层数的增加, ANF 表面的纤维结构被覆盖, 涂层溶液更难以渗入 ANF 内部, 导致纤维内部(截面)有效涂层成分含量较低。

2.3 ANF 纳米复合材料的热稳定性

利用热重分析 (TGA) 研究 ANF 纳米复合材料的热稳定性。图 5(a)、图 5(b) 分别是样品在空气中的 TG 和 DTG 曲线, 主要结果见表 2。从图 5(a) 可以看出, 复合材料在 100℃ 以下产生一定比例失重, 这主要来自羧甲基壳聚糖所含结合水和芳

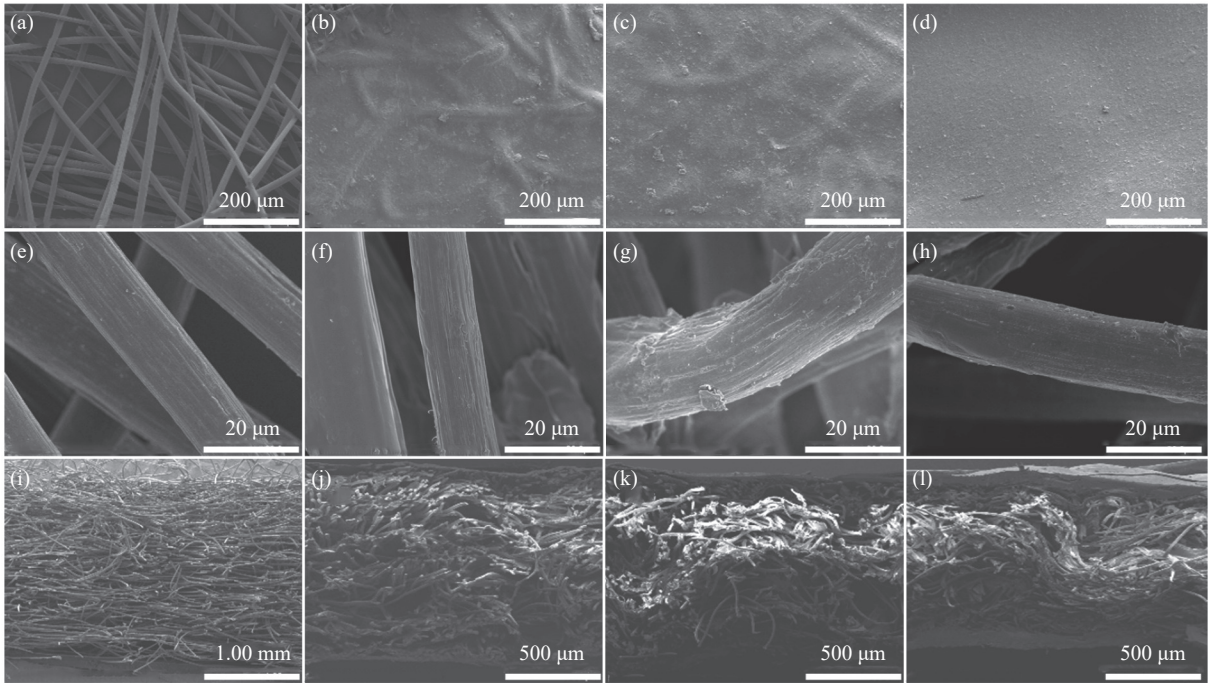


图3 ANF (a)、CMP/ANF-I (b)、CMP/ANF-II (c)、CMP/ANF-III (d) 样品表面 SEM 图像；ANF (e)、CMP/ANF-I (f)、CMP/ANF-II (g)、CMP/ANF-III (h) 样品截面 SEM 图像；ANF (i)、CMP/ANF-I (j)、CMP/ANF-II (k)、CMP/ANF-III (l) 样品截面低倍数 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the surface of ANF (a), CMP/ANF-I (b), CMP/ANF-II (c), CMP/ANF-III (d); SEM images of the cross-section of ANF (e), CMP/ANF-I (f), CMP/ANF-II (g), CMP/ANF-III (h); Low magnification SEM images of the cross-section of ANF (i), CMP/ANF-I (j), CMP/ANF-II (k), CMP/ANF-III (l)

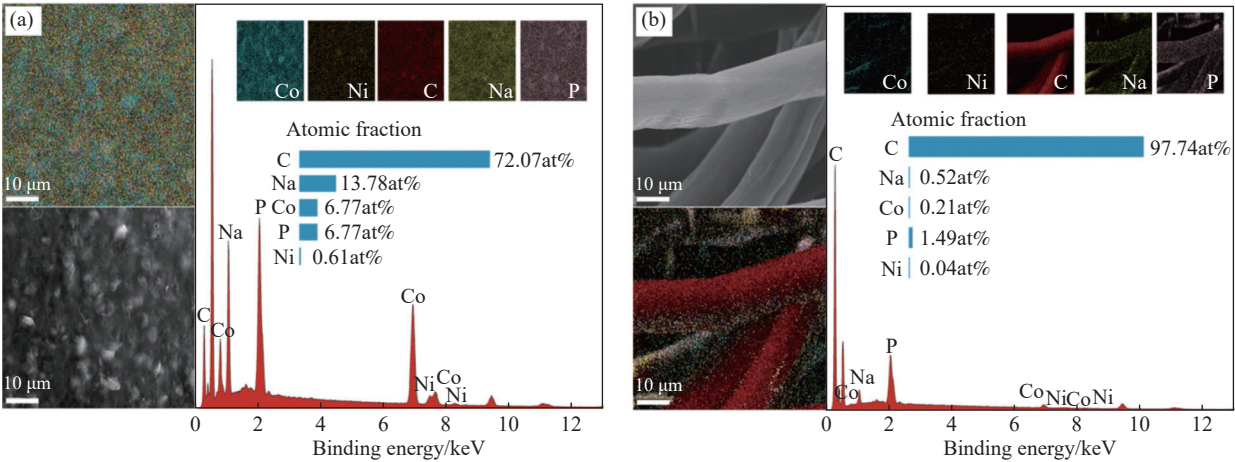


图4 CMP/ANF-III 表面 (a) 及截面 (b) 的 SEM 图像及 EDS 能谱结果

Fig. 4 SEM images and its elemental analysis mapping of the surface (a) and the cross-section (b) of CMP/ANF-III

纶纤维吸附水的挥发^[18-19]。之后，200~300℃ 区间的热失重来自壳聚糖中氨基的分解，300~400℃ 产生糖环分解。420℃ 后的热失重主要来自芳纶纤维分解^[20-22]。当温度达到 800℃ 时，CMP/ANF-III 残余质量从纯 ANF 的 1.59wt% 大幅提高至 20.55wt%，热稳定性显著提高。同时该残余质量也是复合材料中的最高值，说明 CMP/ANF-III 具有最佳热稳定性。图 5(b) 中的 DTG 结果表明，复

合材料的最大质量损失速率 ($R_{\max}$) 均显著低于纯 ANF，说明涂层有利于缓和 ANF 的热分解过程。其中，CMP/ANF-III 的 $R_{\max}$ 仅为 $-0.55^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，为所有样品中最小值，说明 CMP/ANF-III 具有最温和的热分解过程。TG 和 DTG 结果表明，纳米复合涂层能有效提高 ANF 的热稳定性，并缓和 ANF 热分解过程。CMP/ANF-III 在本实验中表现出最优的热稳定性。

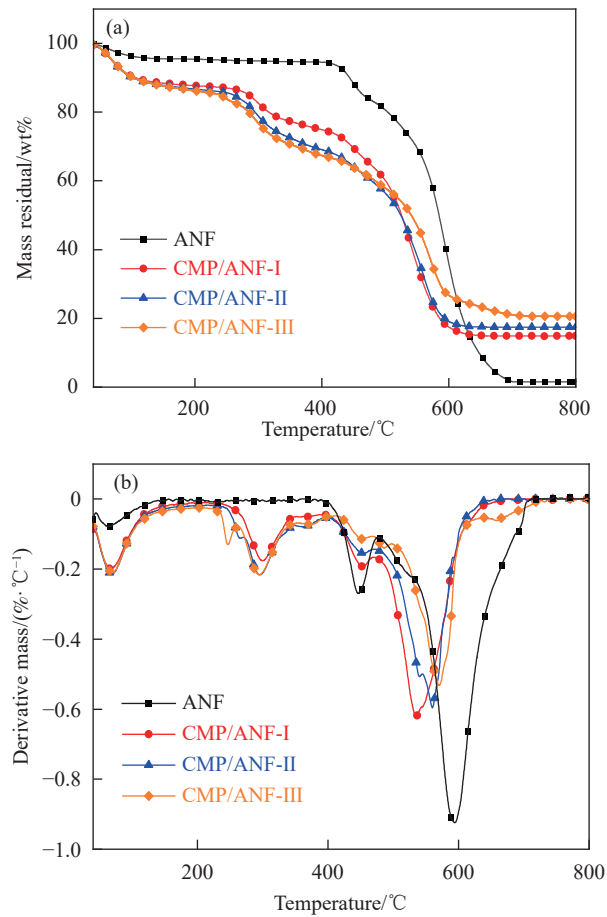


图5 ANF 纳米复合材料的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of ANF composite

表 2 复合材料的 TG 和 DTG 结果

Table 2 TG and DTG results of composites

Composite	$T_{5\%}/$ °C	$T_{\max}/$ °C	$R_{\max}/$ (%·°C ⁻¹)	Char residue/ wt%
ANF	273	596	-0.94	1.59
CMP/ANF-I	69	535	-0.63	14.85
CMP/ANF-II	69	561	-0.61	17.42
CMP/ANF-III	70	571	-0.55	20.55

Notes: $T_{5\%}$ —Temperature at 5wt% quality loss of composite;
 $T_{\max}$ —Temperature of the maximum quality loss of composite;
 $R_{\max}$ —Maximum mass loss rate of composite; Char residue—Residue mass of composite.

2.4 ANF 纳米复合材料的阻燃性

使用微型量热测试研究 ANF 纳米复合材料燃烧过程中的热量释放。图 6 为微型量热测试得到的热释放速率 (HRR) 曲线, 其中曲线面积代表样品总热释放量 (THR)。从图 6 中可以看出, 纯 ANF 的峰值热释放速率 (PHRR) 为 73.2 W/g, THR 为 7.0 kJ/g。CMP/ANF-III 的 PHRR、THR 分别为 37.4 W/g 和 2.9 kJ/g, 与纯 ANF 相比显著降低, 分

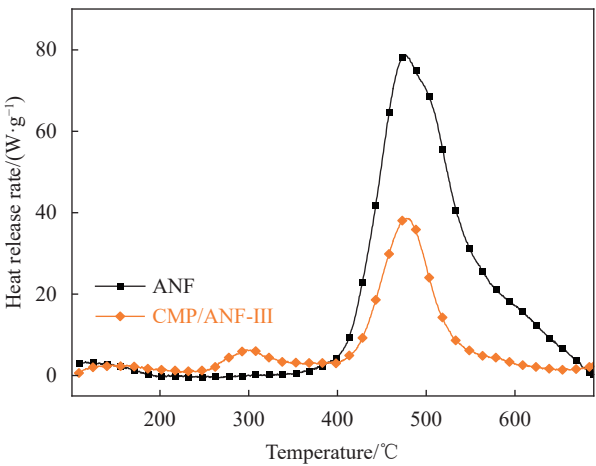


图 6 ANF 和 CMP/ANF-III 的热释放速率 (HRR) 曲线
Fig. 6 Heat release rate (HRR) curves of ANF and CMP/ANF-III

别降低了 48.90%、58.57%。微型量热结果表明, 与纯 ANF 相比, CMP/ANF-III 燃烧时的热释放过程更温和, 总热释放量降低, 阻燃性显著提高。

使用垂直燃烧测试进一步研究 ANF 纳米复合材料的阻燃性。图 7(a)~图 7(d) 分别是纯 ANF、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 测试后的数码照片。结果表明, 纯 ANF、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 样品均在垂直燃烧测试中自熄。纯 ANF、CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 的损毁长度分别为 9.0 cm、5.6 cm、4.5 cm 和 2.4 cm, 其中 CMP/ANF-III 的损毁长度在所有样品中最短。CMP/ANF-III 在垂直燃烧测试中表现出最优的阻燃性, 这与其在热稳定性及热释放测试中的结果相符。

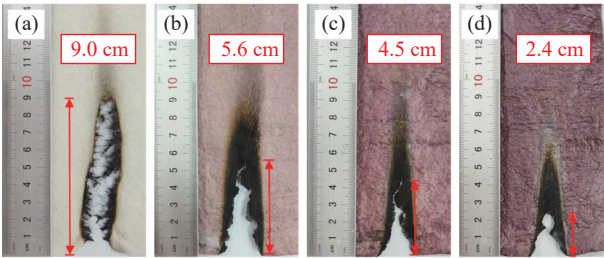


图 7 ANF (a)、CMP/ANF-I (b)、CMP/ANF-II (c)、CMP/ANF-III (d) 样品垂直燃烧测试损毁长度

Fig. 7 Damaged length of ANF (a), CMP/ANF-I (b), CMP/ANF-II (c), CMP/ANF-III (d) in vertical flame test

2.5 ANF 纳米复合材料的耐火、热防护性能

为呈现 ANF 纳米复合材料良好的耐火隔热性能, 设计了耐火演示实验。将复合材料水平固定, 并在其下部 5 cm 处放置酒精灯, 同时使用红外热成像仪探测样品上表面温度, 记录时间间隔为 6 s。

图 8(a)~图 8(d) 分别呈现了纯 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III 上表面温度随加热时间的变化情况。从图 8(a) 可以看出, 纯 ANF 样品在点燃火焰后 12 s 被烧穿, 此时 ANF 背面温度达到 519.0℃。图 8(b) 显示, CP/ANF 在 24 s 时被烧穿, 此时红外探测的温度为 516.3℃。烧穿时间的延长, 说明 CP/ANF 表面涂层中的壳聚糖、六偏磷酸钠成分有利于增强 ANF 的耐火性能。与 CP/ANF 相比, CMP/ANF-II、CMP/ANF-III 进一步引入二维纳米材料 M(OH)(OCH₃)。图 8(c) 显示, CMP/ANF-II 耐火性能进一步提高, 在超过 30 s 时间段内不被火焰烧穿, 过程中同时间点的温度均显著低于 CP/ANF。从图 8(d) 可以看出, CMP/ANF-III 在灼烧 120 s 后仍保持结构完整, 有效避免火焰的穿透。此时 CMP/ANF-III 背面温度为 335.5℃, 与 ANF 和 CP/ANF 相比背面温度降低超过 180℃, 具有高效热防护性能。

为呈现纳米复合涂层对 ANF 隔热防护性能的提升, 将 15 mm×15 mm×15 mm 聚氨酯海绵放置于 1 mm 厚不锈钢板上, 使用酒精灯对钢板加热。分别使用纯 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 紧贴钢板下表面, 将钢板与火焰隔开。图 9(a) 显示, 使用纯 ANF 隔离钢板, 其上的聚氨酯在 90 s 左右开

始分解, 并在 120 s 左右完全分解。红外热成像显示, 120 s 时钢板上表面最高温度为 346.7℃。图 9(b) 显示, 使用 CP/ANF 隔离钢板, 聚氨酯在 120 s 时开始分解, 此时钢板上表面最高温度为 218.9℃。与纯 ANF 相比, 使用 CP/ANF 隔离钢板时聚氨酯开始分解的时间推迟约 30 s, 并在 120 s 时温度降低约 127.8℃。图 9(c) 显示, 使用 CMP/ANF-III 隔离钢板, 聚氨酯在 120 s 内未分解, 此时钢板上表面温度为 194.0℃, 与纯 ANF、CP/ANF 相比分别下降 44.0%、12.3%。由实验结果可知 ANF 纳米复合材料具有高效的隔热性能。

2.6 ANF 纳米复合材料的残炭分析

图 10 为 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 燃烧后残炭的 FTIR 图谱, 添加 M(OH)(OCH₃) 后 CMP/ANF-III 残炭的 FTIR 谱图在 1 030 cm⁻¹ 出现由甲氧基的 C—O 拉伸引起的振动峰^[17], 1 650 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 C=O 键的伸缩振动峰^[23], 2 924 cm⁻¹ 的峰由 CH₃ 伸缩振动引起^[24], 3 400 cm⁻¹ 处为芳纶无纺布中芳香聚酰胺 N—H 伸缩振动峰^[25]。

对 CMP/ANF-III 的残炭进行 XPS 表面元素分析, 谱图见图 11。CMP/ANF-III 残炭样品表面主要含有 C、O、P、Na 等元素。其中 C 和 O 主要来自芳纶和壳聚糖的炭化和氧化。P、Na 元素来

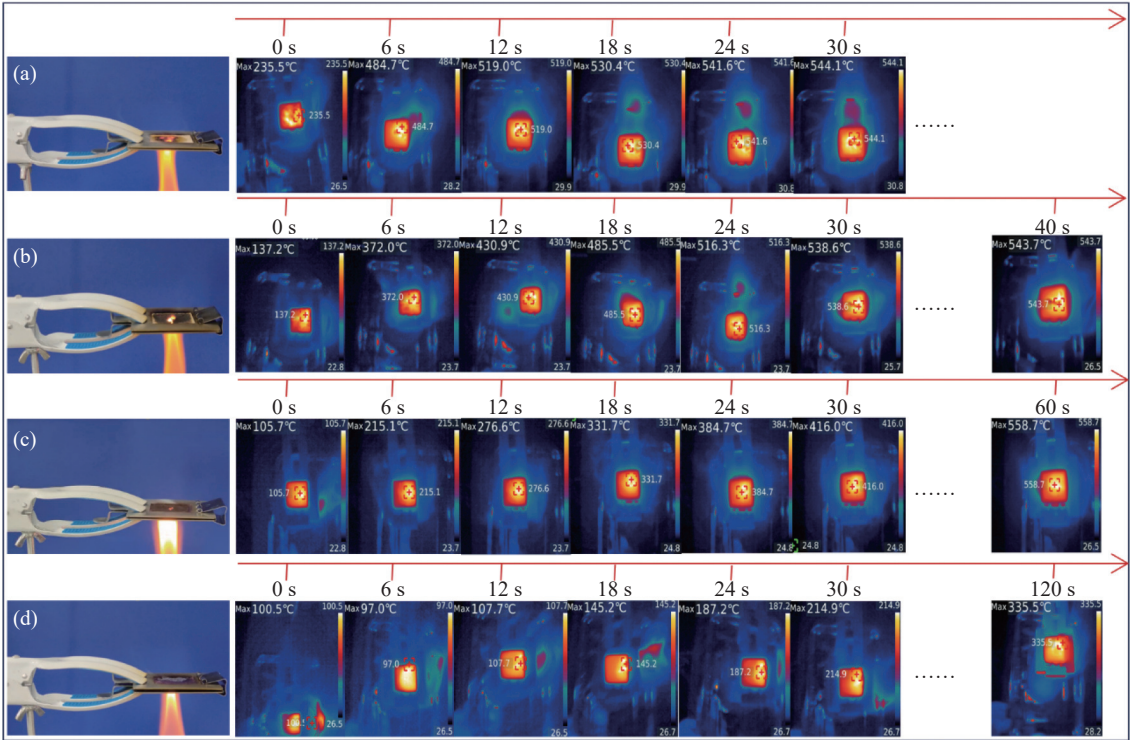


图 8 ANF (a)、CP/ANF (b)、CMP/ANF-II (c)、CMP/ANF-III (d) 暴露于火焰的红外热成像图

Fig. 8 Infrared thermal imaging images of ANF (a), CP/ANF (b), CMP/ANF-II (c), CMP/ANF-III (d) exposed to flame

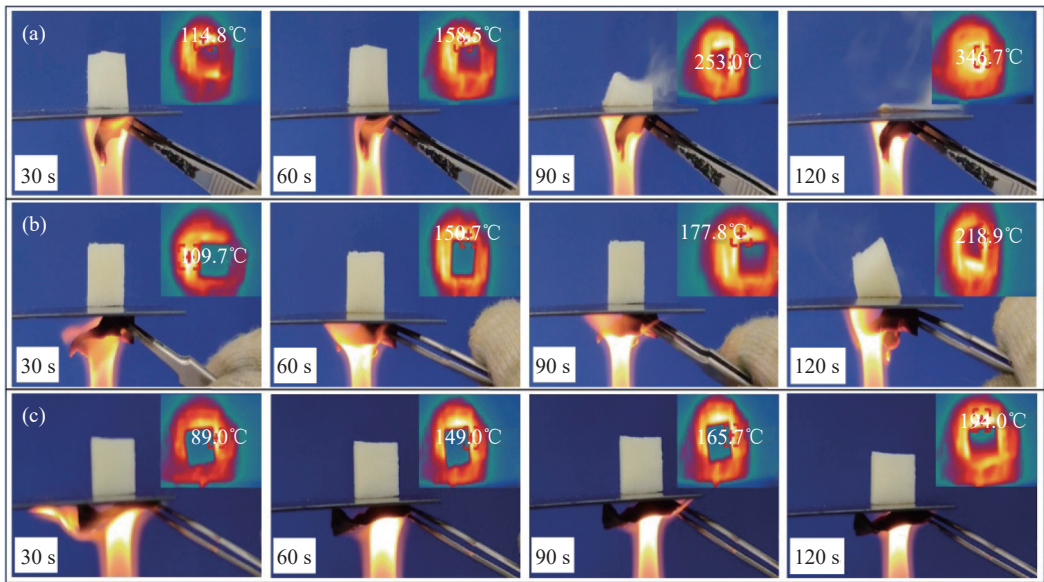


图9 ANF 纳米复合材料耐火隔热性能演示: (a) ANF; (b) CP/ANF; (c) CMP/ANF-III

Fig. 9 Demonstration of fire resistance and thermal insulation performance of ANF composites: (a) ANF; (b) CP/ANF; (c) CMP/ANF-III

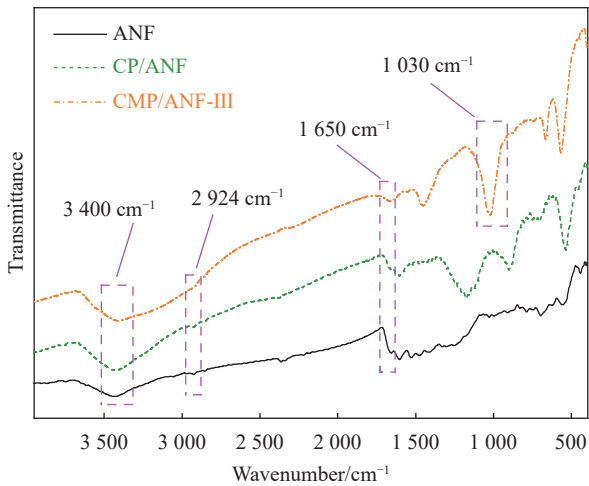


图10 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 样品燃烧后残炭的傅里叶红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectra of residual char of ANF, CP/ANF, CMP/ANF-III

自涂层中的六偏磷酸钠。Co、Ni 元素来自二维纳米材料 M(OH)(OCH₃)。

图 12 是样品燃烧后残炭的 XRD 谱图。图中显示, ANF 燃烧后谱图为典型的非晶炭。在 CP/ANF 谱图 21.5°、34.0° 出现 Na₃PO₄ (PDF: 76-0909) 特征峰, 其来自涂层中的偏磷酸钠成分。在 CMP/ANF-III 谱图的 36.76°、42.56° 和 61.62° 出现了 CoO (PDF: 74-2392) 特征峰, 由纳米材料燃烧形成。

使用 SEM 观察残炭形貌, 图 13 为纯 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 燃烧后残炭的 SEM 图像。可以看出, 纯 ANF 燃烧后的残炭仍保持完整的纤

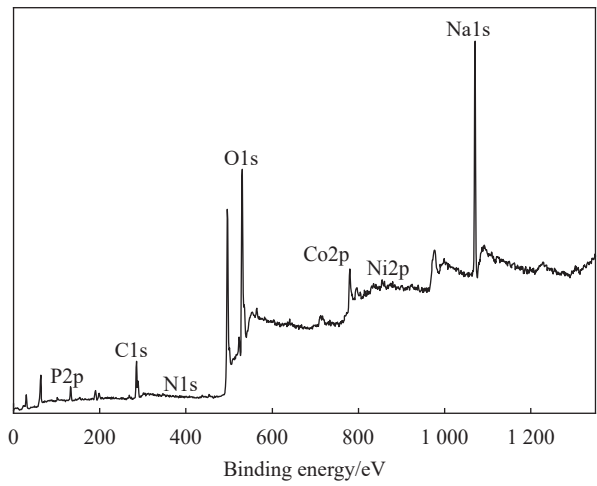


图11 CMP/ANF-III 样品燃烧后残炭 X 射线光电子能谱图

Fig. 11 XPS spectra of residual char of CMP/ANF-III

维状, 这体现了芳纶纤维本身良好耐火性, 但纤维状残炭之间存在大量空隙, 无法阻挡火焰向 ANF 内部蔓延, 同时无法有效进行隔热。CP/ANF 燃烧后的纤维状残炭之间形成了大量球状结构, 这种形貌通常见于膨胀阻燃体系的炭层。在 CP/ANF 中, 六偏磷酸钠可以作为酸源促进交联炭层的生成, 而芳纶燃烧释放出的 CO₂、NH₃ 等不可燃气体可作为气源促进壳聚糖燃烧产生的炭层膨胀, 因此表现出膨胀阻燃机制^[26]。CMP/ANF-III 残炭为致密的层状形貌, 已基本观察不到纤维结构, 结合 CMP/ANF-III 残炭 XRD 图谱, 这种致密的残炭表面含有耐火的 CoO, 其不但能有

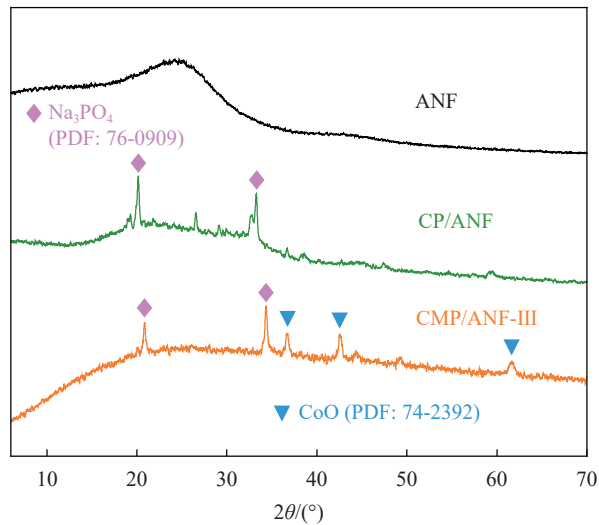


图 12 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 样品燃烧后残炭的 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of residual char of ANF, CP/ANF, CMP/ANF-III

效阻挡火焰向 ANF 内部蔓延，提高 ANF 阻燃性，同时阻隔火焰与基体之间的热对流，提高 ANF 的隔热性能。对比 CP/ANF 和 CMP/ANF-III 的残炭形貌可以看出，二维纳米材料 $M(OH)(OCH_3)_2$ 有效

促进致密炭层形成，这是由于 $M(OH)(OCH_3)_2$ 含有的过渡金属 Co、Ni 在膨胀阻燃体系中起到催化成炭的作用，同时也直接生成了耐火性能更好的金属氧化物。

2.7 ANF 纳米复合材料的热分解气相产物分析

使用 TG-IR 研究复合材料在热解过程中释放的气相产物，图 14(a)、图 14(b) 分别是纯 ANF 和 CMP/ANF-III 样品的 3D TG-IR 图谱。由图 14 可知，CMP/ANF-III 的热解气相产物的吸收峰整体强度明显低于纯 ANF，说明其热解生成的气相产物较纯 ANF 更少，表现出较高的热稳定性。

图 15(a)、图 15(b) 是纯 ANF 和 CMP/ANF-III 在不同温度下热解产物吸收特征峰。其中，位于 $3\,500\sim3\,900\text{ cm}^{-1}$ 区间的峰属于水蒸气中羟基的伸缩振动峰； $2\,310\text{ cm}^{-1}$ 处是 CO_2 的特征峰； $2\,183\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,107\text{ cm}^{-1}$ 处是 CO 的特征峰； $1\,511\text{ cm}^{-1}$ 处是芳香族化合物的特征峰；在 698 cm^{-1} 为烯烃 CH 面外弯曲振动峰； $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 为 CH—O 中 CH 的弯曲振动峰；在 964 cm^{-1} 、 927 cm^{-1} 处出现了

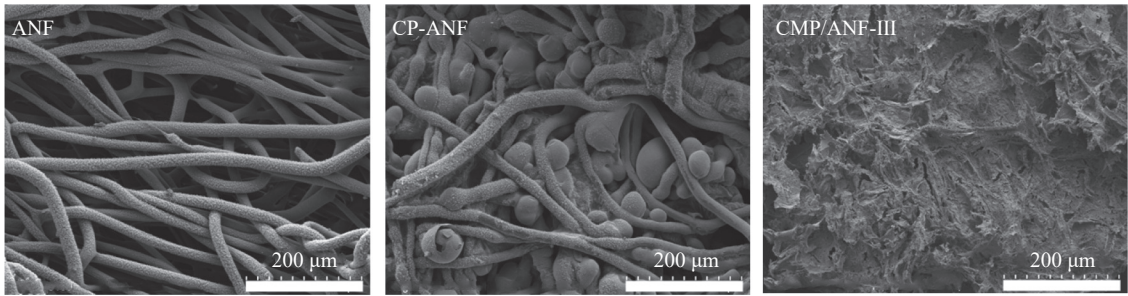


图 13 ANF、CP/ANF、CMP/ANF-III 样品燃烧后残炭的 SEM 图像
Fig. 13 SEM images of residual char of ANF, CP/ANF, CMP/ANF-III after combustion

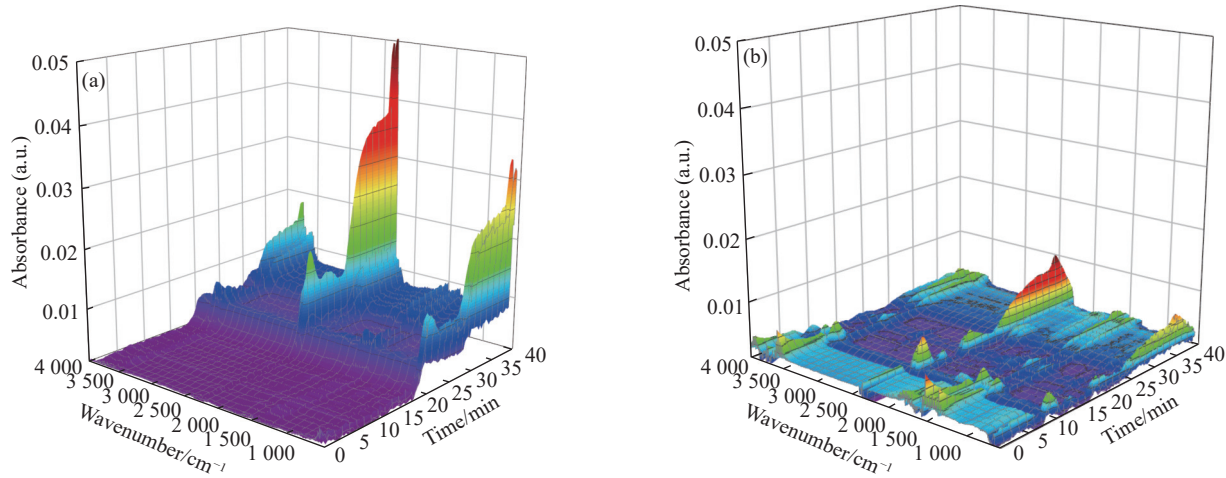


图 14 ANF (a)、CMP/ANF-III (b) 的 3D TG-IR 曲线
Fig. 14 3D TG-IR maps of ANF (a) and CMP/ANF-III (b)

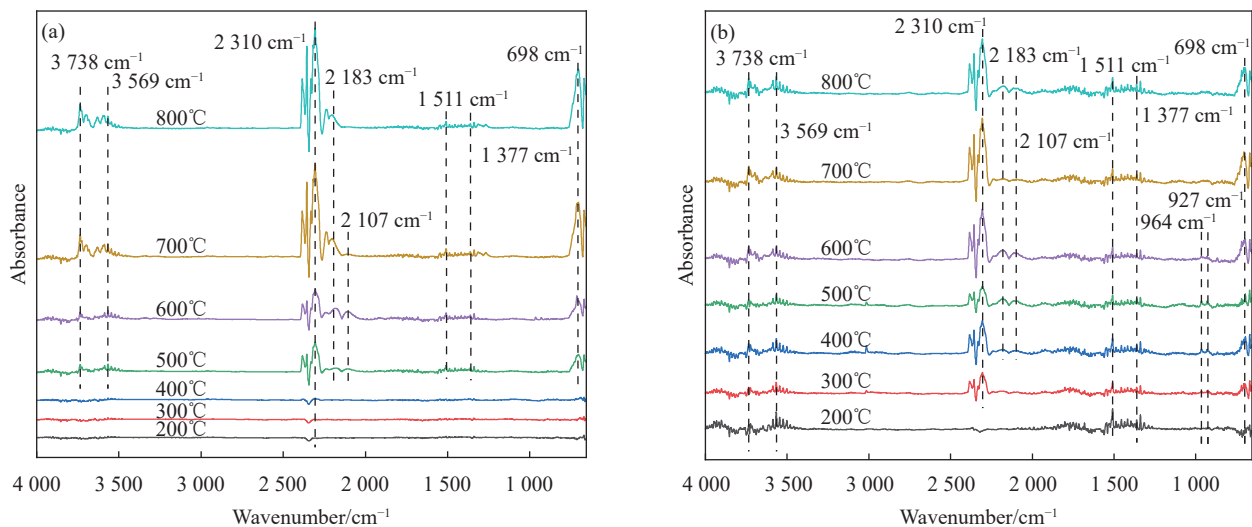


图 15 ANF (a)、CMP/ANF-III (b) 不同温度下热解产物的红外图谱

Fig. 15 IR spectra of pyrolysis products at different temperatures of ANF (a) and CMP/ANF-III (b)

NH₃ 的特征峰^[27-30]。由图 15 可知, ANF 在 500℃ 才开始出现明显吸收峰信号, 而 CMP/ANF-III 在 300℃ 时已经出现信号峰。造成这一现象的原因是壳聚糖、六偏磷酸钠等物质在较低温度下热解并释放出 CO₂、H₂O、NH₃ 等不燃性气体。不燃性气体在较低温度下的释放稀释了维持进一步燃烧的气相可燃自由基的浓度, 起到抑制自由基链式燃烧反应的作用。此外, 受热分解生成的水在蒸发时需吸收热量, 也降低了聚合物的表面温度, 有助于提高基体的阻燃性。

3 结论

六偏磷酸钠、壳聚糖溶液交替涂覆于芳纶纤维无纺布 (ANF) 表面, 其中壳聚糖溶液复合二维纳米材料 M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni) 分别涂覆 5 BL、10 BL 及 15 BL, 得到 CMP/ANF-I、CMP/ANF-II 和 CMP/ANF-III。

(1) 空气气氛中, CMP/ANF-III 的残炭产率由纯 ANF 的 1.59wt% 提高至 20.55wt%。同时其最大质量损失速率为 -0.55%·℃⁻¹, 为本工作最小值。纳米复合涂层能够有效地抑制 ANF 在高温下的质量损失, 增强其热稳定性。

(2) 微型量热测试中, CMP/ANF-III 的热释放速率峰值 (PHRR)、总热释放速率 (THR) 较 ANF 分别降低了 48.90%、58.57%。垂直燃烧测试中, 纯 ANF 的损毁长度为 9.0 cm, CMP/ANF-II 的损毁长度降低至 4.5 cm, CMP/ANF-III 的损毁长度最短, 仅为 2.4 cm, 其阻燃性能显著提高。

(3) 耐火隔热测试中, 纯 ANF 在 12 s 时被烧穿,

同时背面温度达到 519.0℃。CMP/ANF-III 在 120 s 后仍保持结构完整, 并阻止火焰穿透, 此时背面温度降低至 335.5℃, 其耐火隔热效果显著提高。

(4) 纳米复合涂层在气相和凝聚相阻燃机制中发挥作用。残炭的形貌及物相分析表明, CMP/ANF-III 燃烧后生成致密的炭层, 其能有效阻挡火焰的蔓延及与基体之间的热对流, 提高无纺布阻燃和隔热性能。气相产物分析表明, CMP/ANF-III 在较低温度下即可释放出 CO₂、H₂O、NH₃ 等不燃性气体, 起到了气相阻燃作用。

参考文献:

[1] XIE C J, GUO Z X, QIU T, et al. Construction of aramid engineering materials via polymerization-induced para-aramid nanofiber hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): e2101280.

[2] HE H L, QIN Y, LIU J R, et al. A wearable self-powered fire warning e-textile enabled by aramid nanofibers/MXene/silver nanowires aerogel fiber for fire protection used in firefighting clothing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141661.

[3] GARCÍA J M, GARCÍA F C, SERNA F, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(5): 623-686.

[4] WANG H M, WANG H M, WANG Y L, et al. Laser writing of Janus graphene/Kevlar textile for intelligent protective clothing[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3219-3226.

[5] FAN T, SUN Z, ZHANG Y Y, et al. Novel kevlar fabric composite for multifunctional soft body armor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110106.

- [6] MATSUSHITA A F Y, NASCIMENTO J R V, LEITE J M A, et al. Incorporation of ZnO/Ag-ZnO nanoparticles into a cotton fiber by the LbL method for self-cleaning applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 375: 121336.
- [7] LI P, LIU C, XU Y J, et al. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181: 109302.
- [8] 顾海洋, 王冬, 宗永忠, 等. 制革污泥蛋白质基生物质棉织物阻燃涂层的制备与阻燃性能[J]. *化工进展*, 2023, 42(2): 641-649.
GU Haiyang, WANG Dong, ZONG Yongzhong, et al. Preparation and property of tanning sludge based biomass flame retardant coating protein for cotton fabric[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(2): 641-649(in Chinese).
- [9] ZHOU L F, YUAN L, GUAN Q B, et al. Building unique surface structure on aramid fibers through a green layer-by-layer self-assembly technique to develop new high performance fibers with greatly improved surface activity, thermal resistance, mechanical properties and UV resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411(9): 34-45.
- [10] WANG B B, YIN Z T, CHENG W H, et al. Flame-retardant aramid fabric with durable, self-cleaning, hydrophobic, and tunable electromagnetic interference shielding properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 166: 107392.
- [11] ZHAO Y B, ZHANG Z, SHI L Q, et al. Corrosion resistance of a self-healing multilayer film based on SiO₂ and CeO₂ nanoparticles layer-by-layer assembly on Mg alloys[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 14-18.
- [12] YAO J R, ZHANG L, YANG F, et al. Superhydrophobic Ti₃C₂T_x Mxene/aramid nanofiber films for high-performance electromagnetic interference shielding in thermal environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 466(2): 136945.
- [13] WANG B, DUAN Y G, ZHANG J J. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties[J]. *Materials & Design*, 2016, 103(2): 330-338.
- [14] ZHANG Y, QU R J, WANG Y, et al. Enhancement of para-aramid fibers by depositing poly-p-paraphenylene terephthalamide oligomer modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Results in Materials*, 2021, 9: 100170.
- [15] CAO C, PENG J S, LIANG X M, et al. Strong, conductive aramid fiber functionalized by graphene[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 140: 106161.
- [16] ZHANG L W, KONG H J, QIAO M M, et al. Supercritical CO₂-induced nondestructive coordination between ZnO nanoparticles and aramid fiber with highly improved interfacial-adhesion properties and UV resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 521: 146430.
- [17] DONG X, MA Y, FAN X G, et al. Nickel modified two-dimensional bimetallic nanosheets, M(OH)(OCH₃) (M=Co, Ni), for improving fire retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. *Polymer*, 2021, 235: 124263.
- [18] WANG Y B, CEN C N, CHEN J, et al. MgO/carboxymethyl chitosan nanocomposite improves thermal stability, waterproof and antibacterial performance for food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 116078.
- [19] ZHANG C H, YU X Q, DIAO Y J, et al. Functionalization of carboxymethyl chitosan with chlorogenic acid: Preparation, characterization, and antioxidant capacity[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2021, 30(1): 81-91.
- [20] 曾繁展, 陈宪宏, 王建锋. 连续制备柔性导热的氮化铝/芳纶纳米纤维复合薄膜[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(12): 3043-3051.
ZENG Fanzhan, CHEN Xianhong, WANG Jianfeng. Continuous fabrication of flexible, thermally conductive aluminum nitride/aramid nanofiber composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(12): 3043-3051(in Chinese).
- [21] 孙海涛, 赵婉竹, 赵兵兵, 等. 改性处理对大豆分离蛋白/壳聚糖/黑木耳多糖复合膜性质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(18): 76-82.
SUN Haitao, ZHAO Wanzhu, ZHAO Bingbing, et al. Effect of modification treatment on the properties of soy protein isolate/chitosan/auricularia auricular polysaccharide composite film[J]. *Food Science*, 2022, 43(18): 76-82(in Chinese).
- [22] MARTINEZ-CAMACHO A P, CORTEZ-ROCHA M O, EZQUERRA-BRAUER J M, et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 305-315.
- [23] 宋顺喜, 袁宝龙, 戢德贤, 等. ANF/TiO₂ 机械力化学复合对芳纶纳米复合纸抗紫外老化性能的影响[J]. *中国造纸*, 2022, 41(11): 37-44.
SONG Shunxi, YUAN Baolong, JI Dexian, et al. Fabrication of TiO₂/ANF composite based on mechanochemical effect and its effect on the UV-resistance of aramid nanopaper[J]. *China Pulp & Paper*, 2022, 41(11): 37-44(in Chinese).
- [24] 刘羽翾, 徐慧珍, 潘晨露, 等. 热塑性聚氨酯/芳纶纤维柔性复合材料蒙皮的性质研究[J]. *当代化工研究*, 2023(6): 70-72.
LIU Yuxi, XU Huizhen, PAN Chenlu, et al. Study on properties of flexible thermoplastic polyurethane/aramid fiber composite envelope[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(6): 70-72(in Chinese).

[25] 寇雅婕, 陈珊珊, 黄吉振, 等. 芳纶纳米纤维/壳聚糖绝缘复合薄膜力学及绝缘性能研究 [J]. *中国造纸*, 2023, 42(4): 48-56.
KOU Yajie, CHEN Shanshan, HUANG Jizhen, et al. Study on the mechanics and electrical insulation properties of ANFs/CS insulating composite film[J]. *China Pulp & Paper*, 2023, 42(4): 48-56(in Chinese).

[26] 张蕤, 王坚剑, 苏天翔, 等. 天然高分子对生物聚酯 P(3, 4)HB 复合材料阻燃性能的影响 [J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 1962-1966.
ZHANG Rui, WANG Jianjian, SU Tianxiang, et al. Influence of different natural polymers on the flame retardant property of biodegradable P(3, 4)HB composites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(7): 1962-1966(in Chinese).

[27] FANG Y C, WU J G, CHEN Y Q, et al. Durable flame retardant and anti-dripping of PET fabric using bio-based covalent crosslinking intumescent system of chitosan and phytic acid[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107785.

[28] 高纳川, 高雪雨, 闫莉, 等. 多功能阻燃增韧剂对聚碳酸酯阻燃和力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(5): 2395-2403.
GAO Nachuan, GAO Xueyu, YAN Li, et al. Effect of multi-functional flame retardant tougheners on the flame retardant and mechanical properties of polycarbonates[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2395-2403(in Chinese).

[29] 赵令, 张浩, 徐维成, 等. 盾粉/橡胶阻燃复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(9): 5085-5094.
ZHAO Ling, ZHANG Hao, XU Weicheng, et al. Preparation and properties studies of shield powder/rubber flame retardant composite material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(9): 5085-5094(in Chinese).

[30] DONG X, SUN Z Y, LI D L, et al. A novel nanohybrid, Fe₃O₄/NHS@M(OH)(OCH₃)@rGO (M=Co, Ni), with petal-shaped anisotropic interfaces imparts efficient EMW absorption, flame retardancy, and thermal management properties to epoxy resin[J]. *Polymer*, 2024, 301: 127069.